ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

DES ANHYDRIDES SULFURIQUES

THÈSE

Présentée et soutenue à l'École supérieure de pharmacie de Paris
Pour obtenir le titre de Pharmacien de Première Classe.

le 30 Aout 1871

PAR

Joseph-Alexis DUVERNAY,

NÉ A AIX-LES-BAINS (SAVOIE)

INTERNE DES HOPITAUX DE PARIS,
MEMBRE DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS,
MEMBRE DE LA SOCIÉTÉ D'ÉMULATION POUR LES SCIENCES PHARMACEUTIQUES,
ÉLÈVE DU LABORATOIRE DE CHIMIE DE M. JUNGFLEISCH (*École de Pharmacie.*),
ANCIEN ÉLÈVE DU LABORATOIRE DE CHIMIE DU MUSÉUM.



PARIS
TYPOGRAPHIE DE GAITTET
1, RUE DU JARDINET

1871

ECOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

DES ANHYDRIDES SULFURIQUES

THÈSE

Présentée et soutenue à l'École supérieure de pharmacie de Paris
Pour obtenir le titre de Pharmacien de Première Classe.

le Aout 1871

PAR

Joseph-Alexis DUVERNAY,

NÉ A AIX-LES-BAINS (SAVOIE)

INTERNE DES HOPITAUX DE PARIS,
MEMBRE DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS,
MEMBRE DE LA SOCIÉTÉ D'ÉMULATION POUR LES SCIENCES PHARMACEUTIQUES,
ÉLÈVE DU LABORATOIRE DE CHIMIE DE M. JUNGFLEISCH (*École de Pharmacie.*),
ANCIEN ÉLÈVE DU LABORATOIRE DE CHIMIE DU MUSÉUM.

PARIS
TYPOGRAPHIE DE GAITTET
1, RUE DU JARDINET

1871

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS



ADMINISTRATEURS.

MM. Bussy, directeur.
Milne Edwards, Professeur titulaire.
Berthelot, professeur titulaire.

PROFESSEUR HONORAIRE.

M. Caventou.

PROFESSEURS :

MM. Bussy...............	Chimie inorganique
Berthelot..........	Chimie organique.
Lecanu .... Chevallier.........	Pharmacie.
Chatain......	Botanique.
A. Milne Edwvards...	Zoologie.
Planchon	Histoire naturelle des médicaments
Bouis...................	Toxicologie.
Buignet...............	Physique.

PROFESSEURR DÉLÉGUÉS

DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE.

MM. Wurtz.
Baillon.

AGRÉGÉS.

MM. Baudrimont.
L. Soubeiran.
Riche.
Bourgoin.

MM. Jungfleisch.
Le Roux.
Marchand.

Nota. *L'École ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les candidats.*

A LA MÉMOIRE

DE MON PÈRE

A MA MÈRE

A MON PARRAIN

M. ALEXIS DUVERNAY,

FAIBLE TÉMOIGNAGE DE RECONNAISSANCE.

A MES PARENTS

A MES AMIS

INTRODUCTION



Une des plus belles découvertes que la chimie doive au génie de Gerhardt est sans contredit celle des anhydrides. Il avait nié autrefois l'existence de ces corps dérivant d'acides, et a eu la singulière fortune de les découvrir lui-même. En faisant réagir le chlorure du radical acétyle sur l'acétate de soude, il a obtenu cet anhydridre acétique dont M. Williamson avait prédit l'existence.

Avant d'aller plus loin, définissons ce qu'on entend par anhydrides :

On nomme anhydrides les acides anhydres, c'est-à-dire les composes qui deviennent de véritables acides, en fixant les éléments de l'eau.

En ce qui concerne leur composition, les anhydrides sont aux acides ce que les oxydes organiques analogues à l'éther et à l'oxyde d'éthylène sont aux alcools.

Les formules suivantes mettent ces analogies en lumiére :

$$S^2O^6 + 2\,HO = S^2O^6, H^2O^2.$$

$$\underbrace{C^8H^{10}O^2}_{\text{ETHER.}} + H^2O^2 = 2(C^4H^6O^2).$$

Les anhydrides ne jouissent pas de propriétés acides ; au contact de l'eau, ils en fixent les éléments plus ou moins rapidement pour se transformer en acides. Au contact de l'ammoniaque, ils donnent des amides neutres ou des sels d'ammoniaque d'acides amidés. On distingue les anhydrides en monobasiques, bibasiques et tribasiques, suivant qu'ils produisent, en fixant de l'eau, un acide monobasique, bibasique ou tribasique. Le mode de formation le plus général de ces anhydrides a été découvert par Gerhardt. Il consiste à soumettre les acides ou leurs sels à l'action d'un chlorure à radical acide

$$C^4H^3O^3, KO + C^4H^3O^2Cl = KCl + C^8H^6O^6.$$

Il est évident que si au lieu de prendre le sel du chlorure acide sur lequel on opère on se sert d'un sel contenant un autre radical, on obtiendra un composé renfermant deux radicaux différents, c'est ce qu'on appelle un anhydre mixte.

Ainsi, prenons du chlorure d'acétyle $C^4H^3O^2Cl$ et du benzoate de soude $C^{14}H^5O^3NaO$, nous obtiendrons un corps dont la formule sera $C^4H^3O^2(C^{14}H^5O^3)O$, c'est l'anhydride acétobenzilique.

Nous n'avons pas besoin de montrer le nombre infini que l'on en peut obtenir. L'acide azotique, l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, l'acide succinique, etc., donnent des anhydrides qui jouissent des mêmes propriétés générales.

Ces corps dont l'existence en chimie organique n'offre pas l'ombre d'un doute existent-ils en chimie minérale ? La réponse à cette question est assez difficile. Personne, que nous sachions, n'a essayé de grouper ensemble et de montrer les relations qui lient tous les composés formés par la réunion d'un acide anhydre et d'un autre composé de la même nature. Pourtant ces composés ne sont pas inconnus, et depuis longtemps on a préparés des combinaisons d'acides anhydres avec des radicaux de nature métalloïdique ; nous ne citerons que la combinaison de l'acide

sulfureux anhydre et de l'anhydride sulfurique, les cristaux des chambres de plomb, etc., etc ; mais on n'a pas encore osé les comparer aux anhydrides organiques.

Pourtant les réactions générales qu'ils éprouvent sous l'influence des divers réactifs en usage dans nos laboratoires doivent forcément les faire entrer dans cette classe de corps.

Non-seulement, les acides anhydres peuvent se combiner avec des anhydrides minéraux, mais encore avec des composés organiques dont nous citerons quelques exemples.

Les acides anhydres sans exception doivent donner ces espèces de composés. Nous n'avons pas la prétention de les examiner tous ; nous ne prendrons que l'*anhydride sulfurique*, et nous chercherons quelles sont les combinaisons qu'il forme avec différents corps analogues. Nous étudierons également les composés qu'il forme avec l'ammoniaque.

Après avoir réuni tous ces documents, nous avons voulu répéter les expériences de Laurent sur l'acide arsénieux et voir si nous n'obtiendrions pas d'autres composés au moyen de l'acide de Nordhausen ou de l'anhydride sulfurique. Nous avons réussi à obtenir des combinaisons que nous décrirons à leur place ; ces corps, comme on le verra, jouissent des propriétés générales des anhydrides.

Nous joindrons à ces études les combinaisons fournies par les composés métalliques et l'anhydride sulfurique, corps qui ne jouissent pas de propriétés salines.

Nous avons divisé ce travail en quatre parties :

La *première* comprend l'étude de l'acide sulfurique anhydre et ses propriétés.

La *seconde* comprend l'étude des composés que forme l'anhydride sulfurique avec les différentes combinaisons des métalloïdes.

La *troisième* est formée par les composés métalliques qui s'unissent

à l'anhydride sulfurique. Nous y joindrons les composés fournis par l'ammoniaque.

La *quatrième* comprend quelques combinaisons de l'anhydride sulfurique avec des composés organiques.

Ces préliminaires nécessaires et déjà trop longs ne doivent pas me faire oublier la personne qui m'a inspiré et guidé dans ces recherches. Que mon bienveillant et savant maître Emile Jungfleisch, reçoive ici mes remerciements et accepte comme un faible témoignage de ma reconnaissance la dédicace de mon premier travail.

(J. DUVERNAY.)

Auteurs consultés : (Dict. Wurtz, t. I ; Gerhardt, t. IV).

DES ANHYDRIDES SULFURIQUES

I

L'acide sulfurique anhydre était connu longtemps avant que l'on sût précisément quelle était sa nature.

Fourcroy le donnait pour une combinaison d'acide sulfurique et d'acide sulfureux. Il prétendait l'avoir obtenu par la combinaison directe des deux acides ; mais Bucholz en voulant répéter l'expérience reconnut qu'elle était fausse.

Plus tard Vogel de Bairenthe, démontra que la portion fumante de l'acide de Saxe, unie à l'eau donne de l'acide sulfurique ordinaire, et que lorsqu'on la combine avec les bases on obtient les mêmes sels qu'avec l'acide ordinaire.

Ces expériences faisaient déjà connaître la nature de l'acide fumant; cependant Vogel se laissa entraîner par les idées de Winterl, et attribua

la différence qui existe entre l'acide fumant et l'acide ordinaire, à quelque chose que Winterl appelait un plus haut degré de spiritualisation de l'acide fumant.

Quelques années aprés Dœbereiner fit voir que l'acide fumant donne avec les bases, la même quantité de sels qu'il devait fournir d'après le calcul, en le considérant comme anhydre.

La question en était là lorsqu'en 1823 M. Bussy, dans un travail qui lui valut le prix de la Société de pharmacie de Paris, élucida la question en indiquant les moyens d'isoler l'acide anhydre et en donnant ses propriétés. Depuis lors l'action de l'acide sulfurique anhydre snr les différents corps a été étudiée par un grand nombre d'expérimentateurs que nous citerons en parlant des combinaisons.

PREPARATION.

L'acide sulfurique anhydre peut s'obtenir par un grand nombre de réactions dont nous allons passer en revue les principales.

I° On peut obtenir l'acide sulfurique anhydre par la combinaison de l'acide sulfureux et de l'oxygène bien déséchés en présence de la mousse de platine.

D'après Dœbereiner et Magnus qui ont indiqué cette méthode, on fait passer deux volumes d'acide sulfureux et un volume de gaz oxygène ou cinq volumes d'air atmosphérique dans un tube légèrement chauffé et rempli de mousse de platine, et on recueille l'acide sulfurique anhydre dans un ballon refroidi. La mousse de platine n'agit que par action de présence, la réaction est des plus simples.

$$S^2O^4 + O^2 = S^2O^6.$$

II° Le procédé le plus commode pour préparer l'acide sulfurique anhydre est la distillation de l'acide de Nordhausen.

L'acide de Nordhausen est un mélange d'acide anhydre et d'acide

monohydraté. En le chauffant au bain de sable à 150° l'acide anhydre se dégage.

$$2(SO^3)^2HO = S^2O^6 + S^2O^6H^2O^2$$

L'acide de Nordhausen peut ainsi donner le quart de son poids d'acide anhydre.

III° Un moyen également commode d'obtenir l'acide sulfurique anhydre consiste dans la décomposition des sulfates anhydres par la chaleur. Seulement il faut avoir soin de choisir des sulfates anhydres, tels que la température nécessaire pour les décomposer soit au-dessous de celle à laquelle l'acide sulfurique se décompose lui-même, car, sans cela, on obtiendrait un mélange d'acide sulfureux et d'oxygène.

Les sulfates qui conviennent le mieux pour cette opération sont : les bisulfates de potasse, de soude, le sulfate de fer et surtout le sulfate de platine.

IV° On peut encore obtenir l'acide sulfurique anhydre en distillant l'acide monohydraté avec un corps capable de le deshydrater.

Ainsi l'on emploie l'acide phosphorique anhydre

$$2\,PhO^5 + 2(SO^3, HO) = S^2O^6 + 2\,PhO^5, HO.$$

(Barreswill.)

ou bien le perchlorure de phosphore.

$$2\,PhCl^5 + 10(SO^3, HO) = 10HCl + 2PhO^5 + 5S^2O^6.$$

Propriétés de l'acide sulfurique anhydre.

L'acide sulfurique anhydre est solide à la température ordinaire et se présente sous la forme de houppes blanches et soyeuses comme l'amiante. Il est tenace et difficile à couper. On peut le rouler entre les doigts sans qu'il les attaque. Exposé à l'air il répand une fumée très-épaisse et d'odeur acide.

Cet anhydride n'a pas un point de fusion constant, vu qu'il affecte deux états isomériques sous l'un desquels il fond à 18° et sous l'autre à

100° (*Marignac*). Une fois fondu il commence à bouillir entre 30° et 35° sa densité déterminée par M. Bussy, est 1,97 et la densité de sa vapeur est de 2,763 d'après Mitscherlich. Il possède à la température ordinaire une tension de vapeur considérable ; aussi répand-il à l'air d'épaisses vapeurs blanches dues à la condensation de l'humidité atmosphérique. Il est tellement avide d'eau que lorsqu'on le projette dans ce liquide, il fait entendre un sifflement pareil à celui que produit l'immersion d'nn fer rouge. Si on le mêle avec la quantité d'eau strictement nécessaire pour former l'acide aqueux, la combinaison s'opère avec dégagement de lumière. Une petite quantité d'eau que l'on verse dans un flacon renfermant de l'acide sulfurique anhydre détermine une véritable explosion qui est due à cette circonstance qu'une quantité considérable de vapeur se forme subitement par suite de la chaleur intense que dégage la combinaison de l'acide sulfurique anhydre avec l'eau.

Lorsqu'on fait arriver les vapeurs de cet acide au contact de la baryte caustique, cette base est portée à une vive incadescence, et se combine avec l'acide pour former du sulfate de baryte. Dirigées à travers un tube de porcelaine rempli de fragments de porcelaine et chauffé au ronge, les vapeurs d'acide sulfurique anhydre se décomposent en acide sulfureux et en oxygène. Pour 2 volumes d'oxygène on recueille dans cette expérience 4 volumes d'acide sulfureux. On eu conclut que l'acide sulfurique anhydre renferme 6 volumes d'oxygène et 2 volumes de vapeur de soufre (déterminée à 1000°). En équivalents, la composition de l'acide sulfurique anhydre sera représentée par la formule S^2O^6. En effet S l'équivalent du soufre et O, l'équivalent de l'oxygène, répondent chacun à 1 volume.

Soumis à l'action d'une forte batterie galvanique, l'acide sulfurique anhydre n'éprouve aucune décomposition, ce qui n'a rien d'étonnant, puisqu'il est mauvais conducteur de l'électricité; mais si on le dissout dans son poids d'acide monohydraté, on voit le pôle négatif s'entourer

de franges bleues produites par le soufre en présence de l'acide non décomposé, et il se dégage de l'oxygène au pôle positif.

Action de l'eau sur l'acide sulfurique anhydre.

Nous avons vu que l'acide sulfurique anhydre était très-avide d'eau ; aussi forme-t-il avec ce liquide plusieurs combinaisons bien définies.

I° Lorsque l'on mêle dans un flacon 1 équivalent d'acide sulfurique anhydre et 1 équivalent d'acide sulfurique monohydraté, ou bien 2 équivalents d'acide anhydre et 1 équivalent d'eau, que l'on fait fondre à une douce chaleur, on obtient un liquide qui, par le refroidissement, prend une forme cristalline.

Lorsque l'on a employé un petit excès d'acide monohydraté, la combinaison se solidifie sous forme de cristaux à faces régulières que l'on peut séparer de l'acide liquide par décantation.

Ces cristaux sont lamelleux, cassants et diffèrent par conséquent beaucoup des cristaux asbestiformes que donne l'acide anhydre ; ils appartiennent donc à une combinaison particulière déterminée. Cette combinaison fume à l'air et est très-avide d'eau. Lorsqu'on la chauffe légèrement elle se décompose en acide anhydre et acide monohydraté.

Sa composition correspond à la formule

$$(S^2O^6)^2,H^2O^2$$

II° La seconde combinaison d'acide sulfurique anhydre et d'eau s'obtient par l'action de 1 équivalent d'acide anhydre sur 1 équivalent d'eau.

Cette combinaison, connue sous le nom d'acide monohydraté, d'acide anglais, d'acide sulfurique ordinaire, s'obtient industriellement par des procédés dont nous n'avons pas à parler.

Nous laisserons également de côté l'étude de ses propriétés qui nous entraînerait beaucoup trop loin.

Mais nous ferons seulement remarquer que cet acide constitue bien

une combinaison définie d'acide anhydre et d'eau, puisque c'est sa formule

$$S^2O^6,H^2O^2$$

que l'on retrouve dans la plupart des combinaisons salines.

III° L'acide sulfurique bihydraté $S^2O^6, 4HO$ s'obtient en mêlant 1 équivalent d'acide anhydre et 4 équivalents d'eau ou bien 1 équivalent d'acide monohydraté et 2 équivalents d'eau. Il est liquide à la température ordinaire et sa densité à 15° est 1,78. Lorsqu'il est maintenu à la température de 4°, il laisse déposer de beaux cristaux volumineux et transparents qui sont des prismes rhomboïdaux. Chauffé à 200°, il perd 2 équivalents d'eau et se transforme en acide sulfurique monohydraté.

IV° L'acide sulfurique $S^2O^6, 6HO$ s'obtient en mélangeant 1 équivalent d'acide sulfurique anhydre et 6 équivalents d'eau ou 1 équivalent d'acide monohydraté et 4 équivalents d'eau. Cet hydrate s'obtient encore en concentrant dans le vide à 100° l'acide sulfurique étendu ; l'excès d'eau se dégage et il reste l'hydrate

$$S^2O^6,6HO.$$

Le maximum de contraction de l'acide sulfurique mélangé à l'eau correspond précisément aux proportions d'eau et d'acide qui constituent l'acide trihydraté.

II

ACTION DE L'ANHYDRIDE SULFURIQUE SUR LES COMPOSES DE L'AZOTE.

Anhydrides de l'acide sulfurique et des composés de l'azote.

L'acide sulfurique anhydre ne se combine pas avec le gaz azote ; mais il s'unit facilement avec plusieurs de ses composés :

1° *Acide azoto-sulfurique* (sulfate d'oxyde nitrique). S^2AzO^9.

Ce corps, découvert en 1812 par H. Davy, peut s'obtenir de plusieurs manières.

H. Rose l'a obtenu par le procédé suivant : On prend un ballon en verre dont on recouvre les parois intérieures d'une couche d'acide sulfurique anhydre, on chasse l'air à l'aide de l'acide carbonique, puis on y fait arriver un courant de bioxyde d'azote bien sec. L'acide sulfurique absorbe le gaz peu à peu, de sorte que la couche mince d'acide finit par en être entièrement saturée.

H. Davy le préparait à l'aide d'un mélange de bioxyde d'azote, d'acide sulfureux et d'oxygène.

Le procédé le plus commode pour obtenir l'acide azoto-sulfurique est celui qui est dû à De la Provostaye. Il consiste à faire réagir dans un tube fermé, l'acide sulfureux liquide sur l'acide hypoazotique liquide. Au bout de deux ou trois jours, on voit apparaître des cristaux d'acide azoto-sulfurique nageant dans un liquide bleu dont la composition n'a pas été déterminée.

Enfin, Adolphe Rose se procura l'acide azoto-sulfurique, en faisant arriver des vapeurs d'acide hypo-azotique dans de l'acide sulfurique mono-hydraté. Il obtînt de cette manière un liquide jaunâtre qui déposa des cristaux incolores :

$$2AzO^4 + 2(SO^3HO) = AzO^5, 2HO + S^2AzO^9$$

L'acide azoto-sulfurique se forme accidentellement dans la fabrication industrielle de l'acide sulfurique lorsque la vapeur d'eau vient à manquer ; car alors l'acide sulfureux, le bioxyde d'azote et l'air se combinent comme dans l'expérience de H. Davy et laissent déposer des cristaux connus sous le nom de *cristaux des chambres de plomb.* L'acide azoto-sulfurique cristallise en prismes droits rectangulaires qui fondent à 50° en répandant d'abondantes vapeurs rouges ; si la fusion a eu lieu dans un tube fermé, les vapeurs sont de nouveau absorbées par le refroidissement et les cristaux se reforment.

Exposé à l'air, il en attire l'humidité ; le bioxyde d'azote s'oxyde et il en résulte un mélange d'acide sulfurique aqueux et d'acide nitreux. Il est énergiquement décomposé par l'eau en donnant de l'acide sulfurique, de l'acide azotique et du bi-oxyde d'azote. Si l'on n'ajoute que fort peu d'eau, on forme un liquide bleu renfermant de l'anhydride azoteux ; si la quantité d'eau ajoutée est plus grande, il se produit d'abondantes vapeurs nitreuses. Il est soluble dans l'acide sulfurique aqueux que l'on peut ensuite séparer par la distillation, car il est plus volatil que l'acide azoto-sulfurique. La solution a une couleur jaune tant qu'elle est chaude ; mais, par le refroidissement, elle devient incolore. La composition brute de l'acide azoto-sulfurique est exprimée par la formule : $S^2Az^2O^9$, établie par de la Prevostaye.

Le plus souvent on l'envisage comme une combinaison d'anhydrides sulfurique et azoteux ; sa composition est représentée par la formule : S^2O^6, AzO^3

II° L'acide sulfurique anhydre forme avec l'acide chlorazoteux AzO^2Cl une combinaison :

$$S^2O^6, {}^2(AzO^2Cl)$$

cristallisée, fusible, déliquescente et décomposable par la chaleur, en acides sulfurique, chlorhydrique et bioxyde d'azote.

Cette combinaison est si avide d'eau qu'elle est décomposée même par l'acide sulfurique concentré.

(Berzélius, t. I ; Pelouze et Frémy, t. I.)

Action de l'anhydride sulfurique sur les composés du phosphore.

Le phosphore ne se combine pas avec l'acide sulfurique anhydre; lorsqu'on les met en contact, le phosphore s'enflamme au bout de quelques instants et brûle aux dépens de l'acide. Il se produit de l'acide phosphorique anhydre et il se dépose du soufre sur les parois du vase; mais l'acide sulfurique anhydre forme plusieurs combinaisons avec les chlorures de phosphore.

1° H. Rose a trouvé que, lorsqu'on condense des vapeurs d'acide sulfurique anhydre dans du protochlorure de phosphore ($PhCl^3$), jusqu'à ce que l'acide sulfurique qu'on condense ne reste plus en dissolution dans la liqueur, la partie liquide consiste en une combinaison d'acide sulfurique anhydre et de protochlorure de phosphore.

« Lorsque cette combinaison est soumise à la distillation, le phos-
« phore s'oxyde aux dépens de l'acide sulfurique : il se forme de l'acide
« sulfureux et de l'acide phosphorique, et la réaction continue jusquà ce
« que des chlorides de soufre et de phosphore aient pris naissance. En
« même temps l'acide sulfurique anhydre est mis en liberté et se volati-
« lise. Il reste alors une combinaison d'aci-chloride des deux radicaux.
« A 135° cette combinaison entre en ébullition, mais de telle manière
« que le point d'ébullition s'élève graduellement jusqu'à + 165°, tandis
« que l'acichloride se partage en une combinaison qui est plus volatile
« et en une autre qui l'est moins.

« Le produit de la distillation contient une partie de cette dernière,
« mêlée avec une grande quantité de la première ; le résidu, dans la
« cornue, au contraire, renferme les deux combinaisons plus ou moins
« volatiles dans un rapport inverse. Traitées par l'eau elles donnent
« toutes deux de l'acide sulfurique, de l'acide phosphorique et de l'acide
« chlorhydrique.

« Les expériences analytiques auxquelles Rose soumit ce composé,

« répondent à une combinaison de quinquaci-chloride sulfurique, avec
« du biaci-chloride phosphorique, mais en proportions variables. »

(Berzélius tome I, p. 528.)

II° Lorsqu'on fait passer des vapeurs de perchlorure de phosphore sur de l'acide sulfurique anhydre, on obtient une combinaison ayant pour formule :

$$PhCl^5, (S^2O^6)$$

Si l'on remplace l'acide sulfurique anhydre par du sulfate de mercure et que l'on chauffe, il se produit un autre composé dont la formule est :

$$2PhCl^5, S^2O^6$$

Ces deux combinaisons sont liquides et facilement décomposables par l'eau en acide sulfurique phosphorique et chlorhydrique.

Action de l'anhydride sulfurique sur l'acide arsénieux.

Dans un canal destiné à conduire dans les chambres de plomb le gaz sulfureux provenant de la combustion des pyrites, on a trouvé des cristaux tubulaires fort altérables à l'air, au contact duquel ils laissent peu à peu échapper de l'acide sulfurique, en donnant lieu à un résidu pseudo-morphique ne contenant plus que de l'acide arsénieux, La composition de ces cristaux s'accorde avec la formule SO^3, AsO^3. Ils se décomposent à chaud. (Reich. J. de pharmacie XLV, p. 184.)

Laurent en traitant de l'acide arsénieux par de l'acide sulfurique bouillant, a obtenu des prismes rectangulaires brillants dont la composition est représentée par la formule $(AsO^3,SO^3) + SO^3,HO$.

Cette formule, nous la donnons sous toute réserve, car elle se trouve dans une note publiée par Nicklès, qui l'avait trouvée dans les travaux inédits de Laurent.

A la vue des résultats de Laurent et de l'observation de Reich, nous avons pensé que l'on pourrait obtenir en traitant l'acide arsénieux par l'anhydride sulfurique, ou un corps pouvant le produire. (Acide de Nordhausen.) des combinaisons d'acide arsénieux et d'anhydride sulfurique, analogues à celle observée dans les chambres de plomb.

Nous avons traité par l'anhydride sulfurique et par l'acide de Nordhausen l'acide arsénieux, nous sommes arrivés aux résultats suivants :

Anhydride sulfurique et acide arsénieux.

Après bien des essais infructueux que nous n'avons pas besoin de rapporter, nous avons pensé à employer la méthode des tubes scellés. Deux grammes d'acide arsénieux et quatre centimètres cubes environ d'anhydride sulfurique ont été placés dans un tube de verre vert (Ce sont les quantités qui donnent les plus beaux cristaux). Une élévation de température assez considérable a été observée. Après avoir scellé le tube nous l'avons abandonné à lui-même, aucun phénomène apparent ne s'est manifesté. Le même résultat négatif a été observé après avoir laissé le tube au bain-marie à 100° pendant 24 heures. Nous l'avons alors introduit dans un tube de fer forgé et nous l'avons chauffé à 120° pendant 48 heures. Pendant l'opération nous nous sommes assurés que l'acide arsénieux était entièrement dissout dans l'anhydride sulfurique. Après le refroidissement complet de l'étuve, nous avons trouvé dans le tube une quantité assez considérable de cristaux baignés par l'acide en excès.

Nous les avons purifiés en faisant passer un courant d'air qui avait traversé un flacon contenant de l'acide sulfurique bouilli, une éprouvette à chlorure de calcium, et enfin un tube à acide phosphorique anhydre.

On avait eu soin de placer un flacon contenant de l'acide sulfurique entre le tube aux cristaux et l'aspirateur. Nous chauffions le tube à 30°, point d'ébullition de l'anhydride sulfurique.

Mode d'analyse. — Nous avons titré une liqueur de potasse avec un acide sulfurique dont la richesse était connue. Un volume donné de la liqueur alcaline était partiellement saturé par un certain poids de cristaux. Nous avons apprecié par un dosage alcalimétrique la quantité de potasse qui n'avait pas été saturée. La différence entre le nombre primitif et ce dernier donnait évidemment le poids de la potasse saturée par la somme des acides formant la combinaison.

L'acide sulfurique a été dosé par le chlorure de baryum dans une liqueur acide.

Pour l'acide arsénieux nous avons suivi la méthode généralement employée : le dosage par le sulfure.

Voici les résultats que nous avons trouvés :

		Expérience.	Théorie.
AsO^3	—		
SO^3	—		

Ce qui nous donne la formule

Acide de Nordhausen et acide arsenieux.

Les mêmes expériences ont été répétées avec l'acide de Nordhausen. Dans ce cas, l'élévation de température au moment du mélange était moins considérable. Le tube, au lieu d'être porté à 120° pendant 24 heures, a été maintenu à 180° pendant deux jours. Nous avons observé qu'il fallait élever le tube à cette température pour obtenir les meilleurs résultats. La proportion des deux acides a été la suivante : 6 g. acide arsénieux, — 40 g. acide de Nordhausen.

Une des parties les plus délicates de l'opération est l'enlèvement de l'excès d'acide qui baigne les cristaux. Pour cela on met d'abord le tube horizotalement, et on l'incline peu à peu jusqu'à ce qu'il ait atteint la position verticale. Cette opération nécessite au moins trois heures. L'acide une fois rassemblé à la partie intérieure, on coupe le tube, et il s'égoutte facilement.

Les cristaux sont alors immédiatement placés sur du dégourdi de porcelaine, et abandonnés pendant quelque temps dans le vide sec.

Pour trouver la composition de ces corps on a suivi la même marche que pour le précédent.

	Expérience.	Théorie.
$As O^3$.	39,18	41,77
$S O^3$	53,21	50,63
$H^2 O^2$	7,61	7,59
	100,00	99,99

Ce qui conduit à la formule $As O^3, S O^3, S^2 H^2 O^8$.

Il n'est pas étonnant de trouver un aussi grand écart entre la théorie et l'expérience si l'on remarque la difficulté de la purification de ce corps.

Ces composés sont bien de véritables anhydrides, car au contact de l'eau ils se dédoublent en acide sulfurique et en acide arsénieux.

Le premier se présente sous forme de cristaux tubulaires dont on ne peut donner positivement la forme, vu la facilité avec laquelle ils se décomposent. Il en est de même du second qui se présente sous la forme de lamelles blanches. Tous deux sont décomposables par la chaleur; ils sont excessivement altérables à l'air, et ne peuvent se conserver que dans des tubes scellés.

J. DUVERNAY.

Action de l'anhydride sulfurique sur l'oxyde d'antimoine.

En dissolvant l'oxyde d'antimoine dans l'acide sulfurique fumant on obtient, de petits cristaux blancs brillants, dont M. Péligot représente la composition par Sb^2O^3, SO^3.

(Dict. Wurtz, t. I)

Combinaisons de l'anhydride sulfurique avec le soufre et ses composés.

L'acide sulfurique anhydre forme avec le soufre des composés dans lesquels ce dernier paraît n'être qu'en dissolution.

Ainsi une partie de soufre et 5 parties d'acide forment un liquide brun et transparent, et avec 7 parties d'acide, on a un liquide vert.

Si l'on mêle une partie de soufre et 10 parties d'acide, on obtient un liquide bleu qui peut communiquer une teinte bleue à une grande masse d'acide fumant.

Ces produits se détruisent facilement sous l'influence d'une faible élévation de température en dégageant de l'acide sulfureux. Le contact de l'eau détermine immédiatement leur décomposition en soufre, acide sulfureux et acide sulfurique.

D'après Schweigger, lorque, dans la préparation de l'acide sulfurique anhydre à l'aide de l'acide de Nordhausen, on met du soufre dans le récipient où l'on reçoit l'acide sulfurique anhydre, on voit ces différents produits se former successivement ; mais si l'on bouche hermétiquement l'appareil, lorsque la majeure partie de l'air en a été chassée par la chaleur, et qu'on le laisse refroidir, l'acide sulfurique anhydre abandonne

le soufre avec lequel il s'était combiné dans le récipient et repasse dans la cornue où il est absorbé par l'acide aqueux.

Sulfate d'acide sulfureux. — L'acide sulfurique anhydre se combine aussi avec l'acide sulfureux.

D'après H. Rose, on obtient cette combinaison en faisant arriver de l'acide sulfureux parfaitement sec dans un vase contenant de l'acide sulfurique anhydre. L'acide absorbe le gaz en se liquéfiant, et si l'on entoure de glace le vase qui renferme l'acide, il ne se liquéfie de ce dernier que la portion saturée d'acide sulfureux, que l'on peut séparer par décantation de la partie encore solide.

Le sulfate d'acide sulfureux est un liquide incolore fumant et plus volatil que l'acide sulfurique anhydre. Lorsqu'on le verse goutte à goutte dans l'eau, il produit un violent bouillonnement en dégageant de l'acide sulfureux. Il est également décomposé par la plupart des autres corps.

Au contact de l'ammoniaque, il donne un mélange de sulfate et de sulfite de cette base.

D'après H. Rose, il est formé :

Acide sulfureux	28,58
Acide sulfurique	71,42

Ce qui donne la formule :

$$2,SO^2+2(S^2O^6)$$

(Berzélius, t. II.)

Combinaisons de l'anhydride sulfurique avec les composés du chlore.

Parmi les composés du chlore, il en est plusieurs qui s'unissent à l'acide sulfurique anhydre.

I° Lorsque sur de l'acide sulfurique anhydre, on fait passer des va-

peurs d'acide hypochloreux, elles sont rapidement absorbées, et on obtient un composé solide, cristallisé en belles aiguilles rouges ressemblant beaucoup à l'acide chromique.

Ce corps, qui est relativement assez stable, est fusible vers 50° et jouit de propriétés oxydantes très-énergiques. Sa composition est représentée par la formule :

$$4 S^2O^6, Cl^2O^2$$

II° L'acide sulfurique anhydre forme avec le chlorure de soufre SCl^3 une combinaison que l'on ne peut obtenir directement, puisque ce chlorure n'a pu être obtenu isolé ; Berzélius et H. Rose l'ont appelé *Biacichloride sulfurique.*

Le biaci-chloride sulfurique a été découvert par M. Regnault. On l'obtient en exposant à l'action des rayons solaires un mélange de 1 partie de gaz acide sulfureux et d'un peu plus de 1 volume de chlore. L'action exige plusieurs semaines pour s'accomplir. Le chlore se combine avec un tiers du soufre de l'acide sulfureux et passe à l'état de chlorure de soufre SCl^3 qui s'unit à l'acide sulfurique produit par le reste du mélange $6 S O^2 + 6 Cl = 2 S Cl^3 + 2 S^2 O^6$

La combinaison se condense en un liquide oléagineux qui tient en dissolution un peu du chlore en excès, qu'on sépare facilement en l'agitant avec du mercure et distillant.

Lorsqu'il a été ainsi purifié, le biaci-chloride sulfurique est un liquide incolore d'une odeur piquante et suffocante. A + 20°, sa densité est 1,66. Il bout vers 77°. La densité de sa vapeur déterminée par M. Regnault est : 4,66. On peut le distiller sur la chaux et la baryte anhydres sans qu'il soit altéré. Mais lorsqu'on chauffe ces bases dans la vapeur du biaci-chloride sulfurique, il y a réaction avec dégagement de lumière et formation de sulfate et de chlorure.

L'eau le transforme exactement en 3 équivalents d'acide sulfurique et 3 équivalents d'acide chlorhydrique.

$$2(SCl^3, 2 SO^3) + 12 HO = 3 S^2O^6, 2 HO + 6 H Cl.$$

L'alcool le décompose avec tant d'énergie que chaque goutte qui y tombe produit le bruit d'un fer rouge.

L'analyse du biaci-chloride sulfurique a donné à M. H. Rose :

Soufre.	23,84		3
Chlore.	52,45	ou	3
Oxygène.	23,71		6

que l'on peut interpréter de plusieurs manières.

H. Rose et Berzélius le considèrent comme formé de 1 équivalent de chlorure de soufre SCl^3 et de 2 équivalents d'anhydride sulfurique ; ou bien de deux volumes de vapeur sulfurique et un volume de chlorure SCl^3 sans condensation.

En calculant d'après cela la densité de sa vapeur, on la trouve égale à 4,657 ; ce qui est confirmé par l'expérience.

D'autres chimistes considèrent le biaci-chloride sulfurique comme formé de 1 équivalent d'acide sulfureux et de 1 équivalent de chlore ; ou d'un volume d'acide sulfureux et d'un volume de chlore réduits par la condensation en 1 volume. Alors on lui donne *le nom d'acide chloro-sulfurique.*

III. *Quinquaci-chloride sulfurique* (S^2Cl^6, $5S^2O^6$). Cette combinaison a été découverte par H. Rose qui en a donné les deux modes de préparation suivants : On fait arriver des vapeurs d'acide sulfurique anhydre sur du proto-chlorure de soufre S^2Cl, refroidi dans un mélange réfrigérant jusqu'à ce que l'acide se dépose sous forme solide. Il se produit une combinaison d'anhydride sulfurique et de proto-chlorure de soufre.

Aussitôt que l'on retire cette combinaison du mélange réfrigérant, elle commence à se décomposer ; il se dégage de l'acide sulfureux et le soufre du chlorure s'oxyde aux dépens de l'acide sulfurique. A $+ 10_0$, cette réaction est si violente qu'elle produit un bouillonnement. Quand il ne se dégage plus de gaz, on chauffe jusqu'à 100°, l'acide sulfurique

employé en excès est volatilisé, ou bien le chlorure S^2Cl est éliminé, s'il était resté en excès. Le point d'ébullition s'élève ensuite à 145°, température à laquelle distille le produit S^2Cl^6, $5S^2O^6$.

Le quinquaci-chloride sulfurique s'obtient encore en mêlant le chlorure de soufre SCl avec l'acide de Nordhausen et distillant. Les premiers produits qui se volatilisent sont de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique anhydre ; la combinaison S^2Cl^6, $5S^2O^6$ distille ensuite, et il ne reste dans la cornue que de l'acide aqueux. On distille une seconde fois pour enlever l'excès d'acide sulfurique.

Le quinquaci-chloride sulfurique est un liquide incolore, oléagineux, qui ressemble par son aspect à de l'acide sulfurique concentré. Il fume à l'air, mais moins fortement que l'acide sulfurique anhydre. Son odeur ne rappelle en rien celle des acides sulfurique et sulfureux. Sa densité à + 16° est 1,818 ; il bout à 145° et la densité de sa vapeur est 4,48. L'eau le décompose en acides sulfurique et chlorhydrique.

D'après H. Rose, il est composé de :

Soufre.	29,91		6
Chlore.	32,91	ou	6
Oxygène.	37,18		15

Il est formé de 1 équivalent de chlorure de soufre SCl^3 et de 5 équivalents d'acide sulfurique ; de là, sa formule : S^2Cl^6, $5S^2O^6$.

Sous forme gazeuse, il contient 5 volumes d'acide sulfurique et 1 volume de chlorure de soufre condensés en 5 volumes. La densité de sa vapeur calculée d'après cela donne 4,456, c'est-à-dire le même nombre que l'expérience.

IV° *Chlorosulfanhydride.* — En distillant de l'acide sulfurique anhydre avec du sel marin récemment fondu, on obtient un liquide huileux qui, rectifié sur une nouvelle quantité de sel marin également fondu, présente une densité de 1,762, bout entre 145 et 150°, répand des fumées assez intenses, a une odeur très-piquante et désagréable, char-

bonne les matières organiques et se décompose violemment dès qu'il se trouve en contact avec l'eau. Sa composition exprimée par la formule S^2O^5Cl est expliquée par l'égalité suivante :

$$2\,NaCl + 4\,S^2O^6 = 2\,(NaO, 2\,SO^3) + S^4O^{10}Cl^2$$

Ce nouveau corps est un chlorurant énergique qui peut remplacer les autres chlorurants connus (Rosenstiehl).

(Berzélius, t. II.)

Combinaison de l'anhydride sulfurique avec l'iode et ses composés.

L'acide sulfurique anhydre, d'après Wach, mis en contact avec un excès d'iode peut se combiner avec ce corps et se transformer en une masse brune visqueuse. Quand on opère sur 10 parties d'acide et 1 partie d'iode, on obtient un produit cristallin d'un beau vert, qui se liquefie vers 30° et qui abandonne tout l'acide qu'il contient quand on le soumet à la distillation.

L'acide sulfurique anhydre se combine comme avec l'iodure de soufre pour former le biaci-iodide sulfurique (Acide iodo sulfurique).

D'après Lyon Playfair, le biaci-iodide sulfurique prend naissance quand on mêle du sulfate de plomb sec avec de l'iode et qu'on soumet le tout à la distillation. L'iode se combine avec l'oxyde de plomb en chassant l'oxygène et forme de l'iodure de plomb, et avec le soufre de l'acide sulfureux ; le biaci-iodide sulfurique qui est produit passe à la distillation. Ce dernier contient un petit excès d'iode dont on peut le débarrasser en l'agitant avec du mercure et en le distillant.

Le biaci-iodide sulfurique s'obtient encore en dissolvant de l'iode, jusqu'à saturation dans l'esprit de bois anhydre, et en faisant passer un courant d'acide sulfureux dans la solution, jusqu'à ce qu'elle soit redevenue incolore. On chasse ensuite l'esprit de bois par la distillation et

on dessèche le résidu dans le vide, sur l'acide sulfurique , jusqu'à ce que les dernières portions d'esprit de bois soient séparées.

Le biaci-iodide sulfurique est un liquide incolore, oléagineux, d'une savaur acide très mordante. Appliqué sur la peau, il y fait naître des ulcères difficiles à guérir. Il dissout le soufre en se colorant en jaune, et ce soufre passe avec lui à la distillation.

Comme pour le biaci-chloride sulfurique, nous avons admis pour le biaci-iodide sulfurique, la formule $SI^2S^2O^6$, donnée par Berzélins et H. Rose, quoique certains chimistes le considèrent comme un dérivé de l'acide sulfurique, et le représentent par :

$S^2O^4I^2$ (acide iodo-sulfurique).

(Berzélius T. II).

III

Combinaison de l'anhydride sulfurique avec l'acide chromique.

L'acide sulfurique anhydre et l'acide chromique réagissent l'un sur l'autre et forment un anhydre double qui a pour formule :

$$2(Cr\,O^3,)\,3\,(S^2O^6)$$

Cette combinaison, découverte par Schrœtter, se sépare sous la forme d'une masse brunâtre. Lorsqu'on la chauffe à 250° elle se liquéfie, mais les cristaux se reforment par le refroidissement.

(Frémy, t. III, p. 465.)

Combinaison de l'anhydride sulfurique avec l'acide permanganique.

Chevillot avait constaté que si l'on verse de l'acide sulfurique concentré sur du permanganate de potasse et que si l'on chauffe le mélange jusqu'à + 30°, il se dégage une vapeur violette, douée d'une odeur particulière, qui se condense en un liquide rouge, oléagineux, formé d'acide sulfurique et d'acide permanganique.

Berzélius, en mettant dans une cornue de l'acide permanganique sec avec de l'acide sulfurique anhydre et en augmentant ensuite la chaleur, a obtenu un sublimé formé d'aiguilles rouges cramoisies, composé d'acide sulfurique anhydre et d'acide manganique. Lorsque l'on chauffe davantage, la masse devient verte.

L'eau décompose cette combinaison en la transformant en sulfate de manganèse.

(Berzélius, t. II, pag. 727.)

Action de l'anhydride sulfurique sur l'étain.

Lorsque l'on fait passer des vapeurs de bichlorure d'étain sur l'acide

sulfurique anhydre, elles sont absorbées et l'on obtient une masse limpide.

Soumise à la distillation, cette masse donne un produit liquide qui se solidifie par le refroidissement en une matière limpide qui contient une partie non altérée de la combinaison, plus une certaine quantité de soufre, de chlore et d'étain. Une petite partie se dépose sous forme de sublimé contenant les mêmes éléments et il reste dans la cornue de l'acide stannique en combinaison avec l'acide sulfurique.

(Berzélius, t. IV, p. 121.)

Combinaisons de l'anhydride sulfurique avec le gaz ammoniac.

1° L'acide sulfurique anhydre s'unit directement à l'ammoniaque sèche et gazeuse et donne un composé solide quirenferme $S^2O^6 2 (Az H^3)$ (sulfamide de Dumas, sulfatammon, sulfate d'ammoniaque anhydre).

Lorsque suivant les prescriptions de H. Rose, on recouvre les parois internes d'un ballon d'une couche d'anhydride sulfurique et que l'on fait arriver de l'ammoniaque sèche, en refroidissant, et laissant un excès d'acide (ce qui est le cas ordinaire, vu que la saturation des couches internes est très-difficile), on obtient une masse gommeuse dure et acide.

Dissoute avec précaution dans l'eau, pour éviter une trop forte élévation de température, et neutralisée par du carbonate de baryte, pour enlever l'excès d'acide sulfurique, elle donne par filtration et évaporation lente des cristaux volumineux transparents, hémiédriques appartenant au type quadratique, non déliquescents et répondant à la formule :

$$S^2O^6, 2 (Az H^3)$$

Les eaux mères retiennent un composé déliquescent et cristallisant difficilement en aiguilles indistinctes. Il paraît renfermer les éléments du premier unis à du sulfate d'ammonium.

$$(S^2O^6, 2 Az H^3 + S^2O^8, 2 Az H^4)$$

Les premiers cristaux dégagent de l'ammoniaque à froid avec les hydrates alcalins et alcalino-terreux; le bichlorure de platine en précipite la moitié de l'ammoniaque combiné sous forme de chloroplatinate. Leur solution n'est pas précipitée par les réactifs ordinaires des sulfates, ou s'il y a précipité, ce n'est que peu à peu à mesure que le composé se convertit en sulfate d'ammoniaque par fixation des éléments de l'eau.

D'après ces caractères, la combinaison peut être considérée comme du sulfamate d'ammonium.

$$S^2O^6.2AzH^3 = S^2O^6(AzH^2), (AzH^4)O^2$$

Si l'on sursature l'anhydride sulfurique par un excès de gaz ammoniaque que l'on chasse ensuite par un courant d'air sec, on obtient un produit offrant au microscope l'apparence de masses arrondies. Il a la même composition que les cristaux, mais il semble en différer par une solubilité moindre dans l'eau et par une facilité plus grande à s'hydrater en se transformant en sulfate d'ammoniaque:

$$S^2O^6.2AzH^3 + 2HO = S^2O^6.2(AzH^4O)$$

Nous aurons donc là deux corps isomères et dont l'un représente le sulfamate d'ammonium : $S^2O^4(AzH^2), (AzH^4)O^2$
et dont le second pouvait être considéré comme renfermant de l'acide sulfurique dans lequel 1 équivalent d'oxigène a été remplacé par 1 équivalent d'ammidogène. Sa formule est donc:

$$2(AzH^2SO^2) + 2HO$$

En dirigeant les vapeurs d'acide sulfurique anhydre dans une atmosphère de gaz ammoniaque maintenue en excès, M. Jacquelain a obtenu un composé solide, fusible qui, saturé de gaz ammoniaque, se transforme en un produit blanc, cristallisé, inaltérable à l'air et soluble dans l'eau avec production de froid. La solution rougit le tournesol, ne se trouble pas par le chlorure de barium à froid, mais précipite à chaud. Il renferme

$$2S^2O^6 + 6AzH^3.$$

Le précipité qu'on obtient avec le chlorure de barium est blanc, cristallin, soluble dans l'acide chlorhydrique et contenant :

$$3\,S^2O^6 + 4\,Az\,H^3 + 2Ba\,O.$$

Le sulfamate d'ammoniaque se décompose par la chaleur en acide sulfureux, sulfite d'ammoniaque et laisse un résidu de bisulfate ammonique. Bouilli avec de l'eau, il s'hydrate et se convertit en sulfate.

(Wurtz, *Dict. chir.*, t. I.)

II° L'acide sulfurique anhydre se combine encore avec plusieurs sels ammonicaux.

1° Ainsi, d'aprés H. Rose, lorsqu'on fait arriver des vapeurs d'anhydride sulfurique sur du sel ammoniaque pulvérisé et bien sec, elles sont absorbées en grande quantité, et le sel se transforme en une masse saline transparente, compacte et flexible d'abord, mais qui durcit bientôt. Si l'on emploie un excès de sel ammoniaque, on obtient des masses salines compactes qui, à l'air, ne répandent pas la moindre vapeur d'acide sulfurique anhydre.

La masse saline formée est une combinaison d'anhydride sulfurique et de chlorhydrate d'ammoniaque. Elle se décompose au contact de l'eau en dégageant beaucoup d'acide chlorhydrique, et il se forme du sulfate d'ammoniaque hydraté. La solution précipite par le chlorure de barium et le chlorure de strontrium ; elle ne contient donc pas de sulfamate d'ammonium.

2° L'iodhydrate d'ammoniaque absorbe également l'acide sulfurique anhydre et se transforme en une masse rouge-brune foncée. Il se forme du sulfate d'ammoniaque, de l'acide sulfureux et de l'iode dont les vapeurs se combinent avec l'excès d'anhydride sulfurique.

3° Le bromhydrate d'ammoniaque se comporte comme l'iodhydrate et se transforme en une masse jaune.

(Jour. Pharm., t. XXII, p. 601.)

IV

Action de l'anhydride sulfurique sur le gaz oléfiant.

Le gaz oléfiant se combine avec l'acide sulfurique anhydre, en produisant l'acide éthionique anhydre (sulfate de carbyle.)

$$C^4H^4S^2O^6$$

Pour obtenir ce composé on fait arriver le gaz oléfiant et les vapeurs d'acide sulfurique anhydre dans un tube en U : les cristaux d'acide éthionique se produisent en même temps que la température s'élève considérablement.

Le même corps peut s'obtenir avec l'alcool. Pour cela on place un petit tube contenant de l'alcool absolu, dans un vase renfermant de l'acide sulfurique anhydre, et l'on voit, au bout d'un certain temps, se former dans le tube des cristaux d'acide éthionique anhydre.

Les cristaux d'acide éthionique anhydre fondent à 80° et tombent à l'air en déliquescence. Au contact de l'eau, ils en fixent deux équivalents et se transforment en acide éthionique hydraté. Par l'ébulition dans l'eau ils donnent de l'acide iséthionique.

(Gerhardt t. II, p. 232.)

Action de l'anhydride sulfurique sur l'oxyde d'éthyle.

Le sulfate d'éthyle ou éther sulfurique $C^8H^{10}S^2O^8$ se produit par la combinaison directe de l'éther ordinaire (oxyde d'éthyle) avec l'acide sulfurique anhydre.

Pour le préparer, on entoure d'un mélange de glace et de sel marin un ballon contenant de l'éther pur et l'on y fait arriver les vapeurs de l'anhydride sulfurique.

Le liquide finit ainsi par devenir sirupeux ; on l'agite alors avec son volume d'éther et 4 fois son volume d'eau. Après que le mélange s'est séparé en deux couches, on enlève la couche supérieure qui contient le sulfate d'éthyle, et on l'agite avec un lait de chaux afin de le débarrasser de l'acide sulfureux et de le décolorer ; puis on le lave avec de l'eau, on filtre, et on le chauffe dans une cornue pour chasser l'éther ordinaire ; enfin on dessèche dans le vide.

Le sulfate d'éthyle est un liquide oléagineux d'une saveur âcre, brûlante et d'une odeur de menthe poivrée. Sa densité est 1,20. On ne peut le distiller sans altération qu'avec de grandes précautions ; car il noircit déjà à 130° en dégageant de l'acide sulfureux, de l'alcool, puis du gaz oléfiant. Le chlore est absorbé à froid, mais ne le décompose pas. L'acide nitrique fumant le dissout, l'eau l'en précipite de nouveau. Si l'on ajoute au mélange de la potasse, jusqu'à ce qu'il soit presque neutre, il se produit à chaud de l'éther nitreux.

Le sulfate d'éthyle absorbe le gaz ammoniac sec en s'échauffant, sans dégager ni alcool ni eau, et il se forme des dérivés ammoniacaux.

(Gerhardt, t. II, p. 291.)

Action de l'anhydride sulfurique sur l'acide acétique.

Si l'on met en présence de l'acide sulfurique anhydre et de l'acide acétique, il se forme un nouvel acide : l'acide sulfacétique, dont la formule est :

$$C^4 H^4 O^4 S^2 O^6.$$

Pour préparer l'acide sulfacétique, on ajoute par petites portions à la fois 1 partie d'acide sulfurique anhydre à 4 ou 5 parties d'acide acétique pur, et, après chaque addition, on refroidit avec précaution le mélange.

Quand il est bien homogène, on le porte lentement à une température de 60 à 75°, et on l'y maintient pendant plusieurs jours. Il acquiert toujours une teinte brunâtre, mais sans dégagement apparent de gaz. Ensuite, on verse le produit dans une grande masse d'eau froide, et on sature à feu nu par du carbonate de baryte ou de plomb. On sépare à l'aide du filtre le sulfate et l'excès de carbonate; la liqueur filtrée laisse déposer des cristaux de sulfacétate de baryte ou de plomb.

On extrait l'acide sulfacétique du sel de plomb en décomposant sa solution par l'hydrogène sulfuré. La liqueur évaporée dans le vide sec donne un sirop qui se prend souvent en aiguilles ou en fibres soyeuses. Ces cristaux sont fort déliquescents, fondent à environ 62° et se prennent de nouveau en une masse radiée par le refroidissement. Chauffé à 160°, l'acide sulfacétique dégage l'odeur caractéristique du caramel ou de l'acide tartrique brûlé; à 200°, il se décompose complétement. Sa solution étendue ne se décompose pas par l'ébullition; sa saveur est franchement acide. Il ne précipite pas le nitrate d'argent, le bichlorure de mercure, l'acétate neutre de plomb, les sels de fer et de chaux. Quand il est très-concentré, il ne précipite pas non plus immédiatement la solution de chlorure de baryum; mais, au bout de quelque temps, la liqueur dépose de petites aiguilles groupées en étoiles qui disparaissent par l'addition de l'eau. L'acide sirupeux renferme quatre équivalents d'eau; celui qu'on obtient cristallisé en prismes transparents n'en renferme que trois.

(Gerhardt, t. I, p. 752.)

Action de l'anhgdride sulfurique sur l'acide succinique.

Lorsqu'on fait passer des vapeurs d'acide sulfurique anhydre sur de l'acide succinique renfermé dans un ballon, en refroidissant convenable-

ment, ces vapeurs s'absorbent en dégageant beaucoup de chaleur ; il se produit alors une masse transparente et visqueuse qu'on chauffe pendant quelques heures à 40 ou 50° avant d'y ajouter de l'eau. On sature ensuite la solution par du carbonate de plomb ; on traite le nouveau sel de plomb soluble par l'hydrogène sulfuré, et l'on évapore dans le vide le liquide filtré. Il se dépose alors des cristaux mamelonnés qui présentent la composition suivante :

$$C^8 H^6 S^2 O^{14} + 2aq.$$

L'acide sulfo-succinique est fort soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther ; sa saveur est fort acide ; il se décompose promptement par la chaleur en laissant beaucoup de charbon. Il sature parfaitement les oxydes métalliques et attaque même les acétates.

Les cristaux attirent l'humidité de l'air. Leur solution aqueuse se décompose en partie par l'évaporation au bain-marie.

L'acide sulfo-succinique est un acide tribasique.

(Gerhardt t. II, p. 470.)

Action de l'anhydride sulfurique sur l'acide benzoïque,

D'aprés Mitscherlich l'acide sulfurique anhydre et l'acide benzoïque se combinent pour former l'acide sulfo-benzoïque qui a pour formule :

$$C^{14} H^6 O^4, S^2 O^6$$

On le prépare en faisant arriver des vapeurs d'acide sulfurique anhydre dans un petit ballon contenant de l'acide benzoïque desséché.

L'acide sulfo-benzoïque ainsi obtenu renferme toujours une certaine quantité d'acide benzoïque qu'on sépare en traitant le mélange par l'eau froide et en filtrant la liqueur. La solution est alors saturée par du carbonate de baryte, soumise à l'évaporation et additionnée d'acide chlorhydrique. Elle dépose par le refroidissement des cristaux brillants de

sulfo-benzoate acide de baryte. Ce sel décomposé par une portion convenable d'acide sulfurique donne de l'acide sulfo-benzoique pur.

Cet acide est cristallisable, déliquescent et d'une saveur astringente. Il donne naissance par substitutions à un grand nombre de dérivés.

L'acide sulfo-benzoique donne des sels, dont la formule générale est :

$$C^{14}H^{4}O^{2}S^{2}O^{6}\ 2MO.$$

La plupart de ces sels sont cristallisables, lorsqu'on les calcine en présence de la potasse, ils laissent un résidu contenant du sulfite et du sulfate de potasse.

(Gerhardt t. III, p. 240.)

Action de l'anhydride snlfurique sur la naphtaline.

Lorsqu'on dirige les vapeurs de l'acide sulfurique anhydre sur de la naphtaline en fusion, ce corps en les absorbant se convertit en un liquide sirupeux d'un beau rouge ; il se produit alors de la sulfonaphtaline, si l'on emploie, dans cette réaction, un excès de naphtaline. On dissout le produit dans l'eau, celle-ci sépare la sulfonaphtaline ainsi que la naphtaline. Pour purifier la sulfonaphtaline, on la fait dissoudre dans l'eau jusqu'à disparition de toute odeur ; la sulfonaphtaline reste alors à l'état d'une masse onctueuse qui se concrète par le refroidissement.

Cristallise en mamelons fusibles à 70° sans odeur ni saveur ; fort peu soluble dans l'eau, mieux dans l'alcool bouillant qui la dépose par le refroidissement sous forme pulvérulente ou en gouttes limpides ; se décompose à une température élevée en émettant du gaz sulfureux.

La potasse bouillante ne l'attaque pas.

L'eau régale la dissout sans la transformer en acide sulfurique.

(Gerhardt, t. III, p. 459.)

Action de l'anhydride sulfurique sur la benzine.

Si l'on met la benzine en contact avec l'anhydride sulfurique, on obtient un liquide épais qui, mêlé à beaucoup d'eau, précipite une substance cristallisée, la *sulfobenzide*, qu'on purifie par des lavages à l'eau, puis par cristallisation dans l'éther, et enfin par sublimation ; la solution aqueuse d'où elle a été précipitée retient l'acide phénylsulfureux. La sulfobenzide prend aussi naissance dans la distillation sèche de l'acide phénylsulfureux.

En oxydant le sulfure de phényle par l'acide azotique concentré, Stenhouse a obtenu un corps (*sulfobenzolène*) de même composition que la sulfobenzide, et qu'il a regardé comme un isomère de celle-ci ; suivant Kekulé et Spuch, le sulfobenzolène et la sulfobenzide sont identiques.

La sulfobenzide est très-peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther ; bien crtstallisée, inodore, incolore, fusible à 100° suivant Mitscherlich et distillable au-dessus du point d'ébullition du mercure.

La sulfobenzide donne des dérivés azotés, amidés et chlorés.

La sulfobenzide a pour formule : $C^{24} H^{10} S^4 O^8$.

(Wurtz, Dict. chim., t. I.)

Bon à imprimer,
Le Directeur de l'École,
BUSSY.

Vu et permis d'imprimer,
Pour le Vice-Recteur, l'Inspecteur d'Académie.
A. NISARD.